

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-272012

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 4/04  
4/18  
16/50

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8116-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-85232

(22)出願日 平成5年(1993)3月19日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年9月21日  
社団法人日本トライボロジー学会発行の「トライボロジ  
ー会議予稿集 盛岡1992-10」に発表

(71)出願人 593071579

志村 洋文

茨城県つくば市並木1-2 工業技術院機  
械技術研究所内

(71)出願人 593071580

梅原 博行

茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質  
工学工業技術研究所内

(71)出願人 593071591

佐々木 信也

茨城県つくば市並木1-2 工業技術院機  
械技術研究所内

(74)代理人 弁理士 林 宏 (外1名)

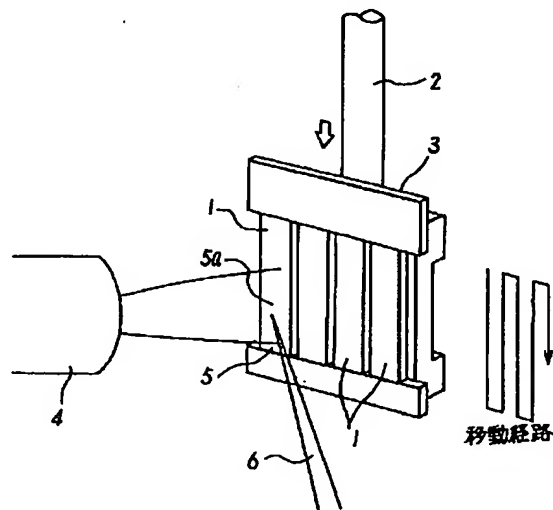
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レーザ・プラズマハイブリッド溶射による高機能性被膜の作製方法

(57)【要約】

【目的】 被膜密着性に問題があるチタン材やチタン合金材を対象とし、被膜密着性に優れ、トライボロイ特性や耐エロージョン・コロージョン性を向上させた高機能性被膜を作製可能にする。

【構成】 チタンまたはチタン合金からなる母材1上に、チタンと相互に拡散する金属元素を含む被膜構成素材の粒子をプラズマ溶射でコーティングする。それと同時に、その溶射部分5aにレーザ照射により被膜5と母材1の界面及び溶射された被膜構成素材の粒子を熔融させて、密着性に優れた被膜5を形成し、被膜5の合金化・金属間化合物の生成を促進させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンまたはチタン合金からなる母材上に、チタンと相互に拡散する金属元素を含む被膜構成素材の粒子をプラズマ溶射でコーティングすると同時に、その溶射部分にレーザ照射により被膜と母材の界面及び溶射された被膜構成素材の粒子を溶融させて、母材中のチタンと被膜構成素材元素を相互に拡散させ、密着性に優れた被膜を形成すると共に、被膜の合金化・金属間化合物の生成を促進させることを特徴とするレーザ・プラズマハイブリッド溶射による高機能性被膜の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、航空機、自動車、船舶等の各種摺動部品、構造部品、発電タービン用部品等に適用するのに好適な高機能性被膜の作製方法に関するものであり、さらに詳しくは、レーザ・プラズマハイブリッド溶射により、チタンまたはチタン合金素材上に、被膜密着性に優れ、且つトライボロジ特性及び耐エロージョン・コロージョン性を向上させるための高機能性被膜を作製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、摺動部品や構造部品には、トライボロジ特性や耐エロージョン・コロージョン性を付与する目的で、各種方法によるコーティングが施されている。これらのコーティング法としては、通常、湿式めっき法（電気めっき、無電解めっき等）、乾式めっき法（PVD、CVD等）、溶射法等が用いられているが、これらのコーティング法の場合、母材と被膜との結合はアンカー効果（ショットブラスト、酸洗、エッチング等）によるか、置換被膜（亜鉛置換）やストライクめっきの応用によるものであり、被膜の密着力が低いという大きな問題がある。

【0003】現状では、上記コーティング法のうちでも、経済的に厚い被膜を形成させ得る溶射法が主に利用されており、プラズマ溶射法（大気中、減圧中）や燃焼ガス溶射法（ジェットコート、デトネーション溶射等）により目的に合わせた各種の被膜が作製されている。さらに、最近では、被膜密着性を向上させる目的で、母材の余熱温度を1000℃以上にしたり、溶射後にレーザ照射したりする方法が採用されているが、高温の予熱温度を大型部材に適用することは装置上難しく、またレーザ照射等によりアロイング化する方法は、ボアの少ない均一な被膜化が可能であるが、被膜全体を加熱するので熱膨張率の違い等により母材及び被膜に大きな残留応力が生じて、被膜剥離を起こしたり被膜内部にクラックを発生させたりする欠点がある。

【0004】最近の摺動部材等においては、軽量かつ高負荷化の要求がより厳しくなっており、トライボロジ特性等の被膜性能の向上と共に、被膜密着性の一層の向上が要求されている。特に、自動車部品等においては、燃

費向上対策としての軽量化の要求が強く、耐熱強度並びに比強度に優れるチタン材やチタン合金材の利用が、エンジン部品等を中心に検討されているが、チタン材は非常に酸化し易く、密着性に優れた耐摩耗性被膜を形成することが難しい。そのため、チタン材やチタン合金材に密着性に優れた被膜を形成する技術の開発が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の技術的課題は、特に、耐熱強度並びに比強度に優れるが酸化被膜の除去が難しいために被膜密着性に問題があるチタン材やチタン合金材を対象とし、経済的に厚い被膜を形成させ得る溶射法にレーザ照射を併用して、界面における母材構成元素や被膜構成素材元素の拡散を積極的に行い、被膜密着性に優れると共に、トライボロジ特性や耐エロージョン・コロージョン性を向上させた高機能性被膜を作製可能にすることにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段・作用】上記課題を解決するための本発明のレーザ・プラズマハイブリッド溶射による高機能性被膜の作製方法は、チタンまたはチタン合金からなる母材上に、チタンと相互に拡散する金属元素を含む被膜構成素材の粒子をプラズマ溶射でコーティングすると同時に、その溶射部分にレーザ照射により被膜と母材の界面及び溶射された被膜構成素材の粒子を溶融させて、母材中のチタンと被膜構成素材元素を相互に拡散させ、密着性に優れた被膜を形成すると共に、被膜の合金化・金属間化合物の生成を促進させることを特徴とするものである。

【0007】このような高機能性被膜作製方法によれば、特に、耐熱強度並びに比強度に優れるが酸化被膜の除去が難しいために被膜密着性に問題があるチタン材やチタン合金材を対象とし、経済的に厚い被膜を形成させ得る溶射法にレーザ照射を併用して、界面における母材構成元素や被膜構成素材元素の拡散を積極的に行い、優れた被膜密着性を得ると同時に、トライボロジ特性や耐エロージョン・コロージョン性を向上させた高機能性被膜を作製することができる。

【0008】本発明の高機能性被膜作製方法についてさらに具体的に詳述すると、本発明に基づいてチタンまたはチタン合金からなる母材上にコーティングされる被膜構成素材としては、例えば、ニッケル粉（粒子径：10～30μm）、またはニッケルとチタンの混合粉（ニッケル粒子径：10～30μm、チタン粒子径：10～20μm）が好適に用いられ、これらのニッケル粉やニッケル／チタン混合粉のコーティングに際しては、例えば、図1に示すように、ロボットアーム2の先端の試料ホルダー3に支持させた被処理母材1にプラズマ溶射ガン4を垂直に対向させ、試料ホルダー3をロボットアーム2によって上下に揺動させながら左右に移動させてプ

ラズマ溶射し、その溶射による被膜5のコーティングと同時に、被処理母材1の表面の溶射部分5aに傾斜した方向から高出力レーザを用いてレーザビーム6を照射する（レーザ・プラズマハイブリッド溶射）。

【0009】上記母材を構成するチタン合金としては、例えば、Ti-6Al-4V材等が適し、またチタンと相互に拡散する金属元素を含む被膜構成素材としては、例えば、Ni/Ti合金を用いることができる。なお、上記ニッケル粉やニッケル/チタン混合粉の溶射に際しては、予め被処理物表面をアルミナショットし、有機溶剤で洗浄する等により清浄な表面にしておくことが望ましい。また、処理の雰囲気については特定するものではないが、被処理母材が酸化被膜を形成し易いチタン材やチタン合金材であるため、真空チャンバー等を用いて減圧雰囲気中で処理することが望ましい。

【0010】上記レーザ・プラズマハイブリッド溶射により母材1に被膜5をコーティングすると、溶射部分へのレーザ照射により母材1と被膜5の界面及び溶射された被膜構成素材の粒子が溶融されて、それらの界面に母材1中のチタンと被膜構成素材におけるニッケル等の相互拡散による拡散層が形成され、極めて密着力の大きな被膜を形成することができると共に、被膜の合金化・金属間化合物の生成を促進させることができる。

【0011】また、ニッケル/チタン混合粉の溶射被膜を形成する場合などには、レーザエネルギーを投入することにより被膜中に硬質のニッケル-チタン金属間化合物が生成され、被膜の緻密化との相乗効果により、耐摩耗性に極めて優れた摺動面を得ることができ、チタン及びチタン合金の各種摺動部材への応用展開が可能になる。この場合に、レーザエネルギーの投入量を制御することにより金属間化合物の生成量を変化させ得るので、被膜の組成を任意に変化させ、あるいは連続的な一貫処理で傾斜組成被膜を形成させることができる。さらに、被膜内部におけるニッケル-チタンの金属間化合物のストイキオメトリを制御することにより、トライボロジ特性などの合目的機能を発現させ、機能の向上を図ることができる。

【0012】このような本発明のレーザ・プラズマハイブリッド溶射による場合と、従来の減圧プラズマ溶射による場合を対比すると、前者では溶射と同時にレーザ照射を行うので、後者等で必然的に生成する被膜中の気孔やスプラット等の欠陥を除去し、被膜を溶解させて均質かつ緻密な被膜にすることができ、さらに、レーザエネルギーによりチタンやチタン合金の母材と溶射被膜の界面に均一な合金層が生成され、アンカー効果しか期待できない減圧プラズマ溶射等による被膜に比して被膜密着性を著しく向上させることができる。

【0013】また、本発明のようにプラズマ溶射と同時にレーザ照射する場合と、プラズマ溶射で形成した被膜に対して後からレーザ照射する場合とを対比すると、後

者は被膜の均質化、緻密化ができるものの、素材と溶射被膜の界面に合金層を生成させて被膜密着性を向上させるためには、非常に大きなレーザパワーを必要とし、経済的ではない。さらに、後者の場合は、前者に比して格段に大きなレーザ入熱量になるので、溶射被膜が完全に溶解して凝固時に大きな内部応力が発生し、この内部応力を緩和するために被膜中に多数のクラックが発生して、クラックに起因する摺動性能の低下が生じる欠点があるが、前者では、後述する実施例から明らかなように、チタンやチタン合金表面に被膜密着性に優れた耐摩耗性硬質被膜を形成させることができ、チタンやチタン合金の摺動性能や耐エロージョン・耐コロージョン性を改善できる。

【0014】

【実施例】次に、本発明の実施例として、被膜構成素材粉末にニッケル/チタン混合粉を用い、レーザ・プラズマハイブリッド溶射法によりTi-6Al-4Vの母材表面に被膜を形成し、その被膜の性能を確認した結果を以下に示す。なお、比較例として、減圧プラズマ溶射法のみで被膜を形成した場合と、減圧プラズマ溶射後にレーザ照射して溶射被膜を再溶解した場合の性能を併せて示す。

【0015】図2のA～Cは、これらの各被膜形成方法によるコーティングの状態を概念図によって示すもので、同図Aは本発明の方法による場合を、同図Bは減圧プラズマ溶射法による比較例の場合を、同図Cは減圧プラズマ溶射後にレーザ照射する比較例の場合をそれぞれ示している。形成した被膜厚さは300～400μmである。被膜の性能は、金属顕微鏡による組織観察、X線マイクロアナライザーでの元素分析、X線回折、ひっかき試験、往復摺動摩擦摩耗試験等によって確認した。

【0016】試験片としては、Ti-6Al-4V材（14mm×17mm×70mm）からなる母材を用い、アルミナ粉（#32）でショットブラスト後に、アセトンとベンゼンの混合液（vol%，1：1）にて超音波洗浄したうえで実験に供した。試験片には、その17mm×70mmの面に、ニッケル粉（昭和電工株式会社製、粒子径：<20μm）とチタン粉（昭和電工株式会社製、粒子径：10～40μm）をボールミルで2時間混合したニッケル/チタン混合粉を、レーザ・プラズマハイブリッド溶射し、被膜を形成した。

【0017】処理は、50 Torrのアルゴン雰囲気とした真空チャンバー内で行った。真空チャンバー内の6軸NC制御ロボットのアームに、図1に示すような試料ホルダー3を取り付け、上下に揺動させながら1mmピッチで左右に移動させた。試験片の母材1から250mmの距離に溶射ガン（真空チャンバー内、最大出力80kw）4を配置して、試験片表面に垂直にプラズマ溶射を行い、同時に試験片表面に対して34度の角度で真空チャンバーのZnSe窓を通してレーザビーム6を溶射部

分5aに照射した。

【0018】上記実験で使用した減圧プラズマ溶射条件及びレーザ照射条件を表1に示す。なお、レーザ照射には川崎重工株式会社製の安定共振型4kw級シングルモードCO<sub>2</sub>レーザ発振器を用い、溶射被膜の再溶解の場合\*  
溶射及びレーザ照射条件

\*合には大きなレーザエネルギーが必要であるため、送り速度をレーザ・プラズマハイブリッド溶射時の1/4とした。

【表1】

減圧プラズマ溶射 ノズル 口径：φ8mm 溶射角：90度	アークガス	Ar, 45psi
	補助ガス	He, 120psi
	キャリアガス	Ar, 30psi
	ガン電流、電圧	700A, 37V
	極間距離	25mm
レーザ照射 照射角：34度	レーザパワー	2.6～3.0kw
	モード、偏光	TEM <sub>00</sub> , ランダム
ロボット	揺動速度 (cm/m)	2000, レーザ再溶解：500
ホッパー (粉)	粉送り回転数	0.5rpm

【0019】形成した被膜の断面組織写真を図3A～Cに示す。同図Bの減圧プラズマ溶射のみの被膜中には、気孔やスプラット等の欠陥が多く見られるのに対して、同図A（レーザ・プラズマハイブリッド溶射：実施例）や同図C（溶射後レーザ照射：比較例）のように、レーザを用いて形成した被膜中では、レーザエネルギーで被膜が溶融することによりこれらの欠陥がほとんど消滅していた。また、それらの断面組織写真からわかるように、同図B、Cの比較例の被膜では、母材と被膜との界面に明瞭な境界が確認できたが、同図Aのレーザ・プラズマハイブリッド溶射で形成した被膜では、母材との間の境界が不明瞭となっていた。素材と被膜の構成元素が互いに拡散し、界面に合金層が生成されることにより境界が不明瞭となったものと考えられ、レーザ・プラズマハイブリッド溶射被膜の密着性向上を裏づけている。

【0020】次に、形成した各被膜の表面硬度測定結果※50

※を素材硬度とともに図4に、被膜のX線回折結果を図5に示した。図4に示すように、レーザを照射して形成した被膜における硬度は、レーザ照射による急速加熱、急速冷却効果による組織の微細化や緻密化、被膜中での硬質な金属間化合物の生成に起因して、減圧プラズマ溶射のみで形成した被膜よりも高い硬度となったと思われる。

【0021】また、図5のX線回折結果から、減圧プラズマ溶射のみで形成した被膜（同図B）では、ニッケルとチタンが各々確認されるだけで、金属間化合物の存在は確認できない。これに対して、レーザを照射して形成した被膜（同図A及びC）では、ニッケルやチタン以外に、TiNiやNi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>等の金属間化合物の生成が確認できた。特に、減圧プラズマ溶射で形成した被膜をレーザで再溶解した同図Cの被膜の場合には、投入エネルギーが大きく、ニッケルやチタンのピークが現れず

7

に、金属間化合物のピークのみが現れた。この金属間化合物の生成量が被膜の硬度上昇に寄与し、その結果被膜の硬度が最高になったと考えられる。

【0022】さらに、減圧プラズマ溶射のみ、減圧プラズマ溶射後レーザー照射による再溶解及びSUJ2（焼入材）を比較例として、レーザー・プラズマハイブリッド溶射被膜の摺動摩擦係数を測定し、比較した。摩擦試験条件は次の通りである。

試験機：往復摺動摩擦試験機

摩擦速度：600spm（平均速度：1m/s）

荷重：98N

往復長：50mm

試験時間：600sec

相手材：SUJ2（5/16インチ球）

潤滑油：バクトラNo2（モービル社製）、50マイクロリットル

【0023】図6に摺動摩擦係数の履歴曲線を示す。減圧プラズマ溶射のみで形成した被膜は、試験開始後200secで焼付きが発生し、試験を中止した。また、減圧プラズマ溶射後にレーザー照射で再溶解して形成した被膜も、400sec後に焼付いた。これに対して、レーザー・プラズマハイブリッド溶射で形成した実施例の被膜は、600sec間焼付きが発生せず、摺動摩擦係数も低いという結果が得られた。特に、3.0kwのレーザーパワーで照射した場合は、SUJ2（焼入材、HrC硬度62）とほぼ同等の低い摺動摩擦係数（ $\mu=0.06\sim0.08$ ）の履歴を示した。なお、Ti-6Al-4V素材も試験したが、試験開始直後に焼付いたため、図示できなかった。しかしながら、レーザー・プラズマハイブリッド溶射で形成した被膜でも、レーザーパワー2.6kwの場合は、焼付きが発生しなかったものの、摺動摩擦係数が $\mu=0.3$ 程度と高くなった。この差は、レーザーパワーの大小に起因するところの、金属間化合物の生成量の違いと被膜の緻密化の程度の違いによると考えられる。

【0024】また、減圧プラズマ溶射後にレーザー照射で再溶解して形成した被膜は、被膜硬度や結晶組織においてはレーザー・プラズマハイブリッド溶射被膜と同等か、若干優れているにもかかわらず、摺動特性がレーザー・プラズマハイブリッド溶射被膜よりも劣る結果となった。この理由は、レーザー照射で被膜を再溶解させる場合に格段に大きなレーザー入熱量によって溶射被膜を完全に溶融させるので、凝固時に大きな内部応力が被膜に発生し、その応力を緩和するために被膜に多数のクラックが生じ、このクラックが摺動性に悪影響を及ぼしていると考えられる。

【0025】図7には、レーザー・プラズマハイブリッド溶射（同図A）、減圧プラズマ溶射のみ（同図B）、減圧プラズマ溶射後にレーザー照射して被膜を再溶解（同図C）の3通りの方法で形成した被膜の表面組織写真を示

8

しているが、同図Aのレーザー・プラズマハイブリッド溶射被膜が欠陥のない被膜であるのに対して、レーザー照射で再溶解した被膜には数本のクラックが確認される。

【0026】次に、母材のTi-6Al-4V、及び65Ni-35Tiの減圧プラズマ溶射のみによる被膜を比較例として、レーザー・プラズマハイブリッド溶射被膜のキャビテーション・エロージョン試験を行った。キャビテーション・エロージョン試験条件は次の通りであり、図8はその試験結果を示している。

10 試験機：磁歪振動式キャビテーション・エロージョン試験機

試験片形状：25×25×5mm

ホーン：先端径φ16mm

周波数：19kHz

先端振幅：30μm

ホーン先端と試験片の間隔：0.4mm

試験液：蒸留水

試験時間：20hr

減圧プラズマ溶射のみによる被膜は扁平化した粒子が積層した構造であり、気孔を含むため、母材のTi-6Al-4Vよりエロージョン損傷重量が多いが、レーザー・プラズマハイブリッド溶射被膜ではエロージョン損傷重量が非常に少なく、約1/100である。

【0027】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明の方法によれば、耐熱強度並びに比強度に優れるが、非常に酸化しやすく、密着性に優れたコーティング層を形成し難いチタン材やチタン合金材を対象とし、それらの表面に、経済的に厚い被膜を形成させ得る溶射法にレーザー照射を併用したレーザー・プラズマハイブリッド溶射により、ニッケル/チタン混合粉等の被膜構成素材を溶射し、界面における母材構成元素や被膜構成素材元素の拡散を積極的に行うことにより、被膜密着性に優れた高機能性被膜を比較的簡単に形成することができる。特に、本発明の方法では、レーザーエネルギーをプラズマ溶射と同時にその溶射部分に投入し、素材と被膜の界面において合金化・金属間化合物の生成を促進させるため、形成した被膜の優れた密着性を確保することができる。

【0028】また、本発明の方法によれば、プラズマ溶射と同時にレーザーエネルギーを連続的に溶射部分に投入するため、被膜の溶融による緻密化と被膜中に硬質な金属間化合物を生成させることができ、これにより耐摩耗性や優れた摺動特性を獲得して、チタン材やチタン合金材を摺動部材に利用することを可能とし、あるいは耐エロージョン・コロージョン性を向上させて、その用途を拡大するなど、チタン材やチタン合金材に対して優れた高機能性被膜を付与するための手段を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明の方法で被膜作製を行う状態を例示的に

示す斜視図である。

【図2】Aは本発明のレーザ・プラズマハイブリッド溶射法、B及びCは比較例としての減圧プラズマ溶射法及び減圧プラズマ溶射後にレーザ照射して被膜を再溶解する方法を概念的に示す説明図である。

【図3】本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜（同図A）及び比較例の被膜（同図B、C）の断面組織を示す図面代用顕微鏡写真である。

【図4】本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜及び比較例の被膜の表面硬度の測定結果を示すグラフである。

【図5】本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜（同図A）、及び比較例の被膜（同図B、C）のX線回折結果を示すグラフである。

【図6】本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜及び比較例の被膜の摺動摩擦係数の測定結果を示すグラフである。

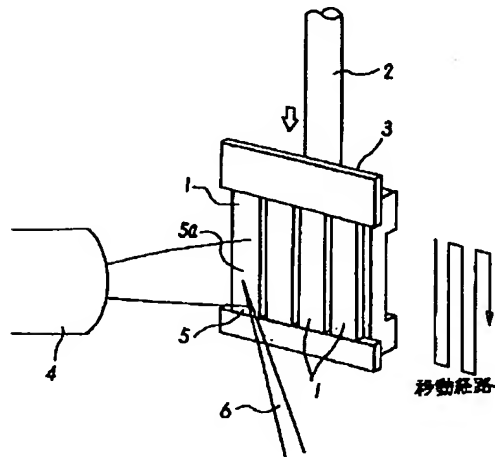
【図7】本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜（同図A）及び比較例の被膜（同図B、C）の表面状態を示す図面代用顕微鏡写真である。

【図8】本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜及び比較例の被膜のキャビテーション・エロージョン試験結果を示すグラフである。

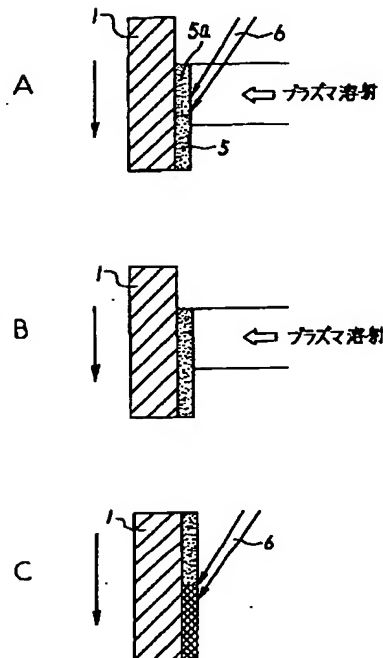
【符号の説明】

- 1 被処理母材、
- 5 被膜、
- 5a 溶射部分、

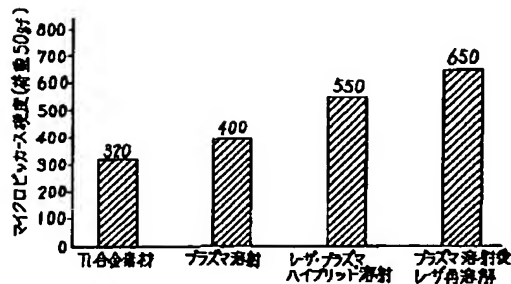
【図1】



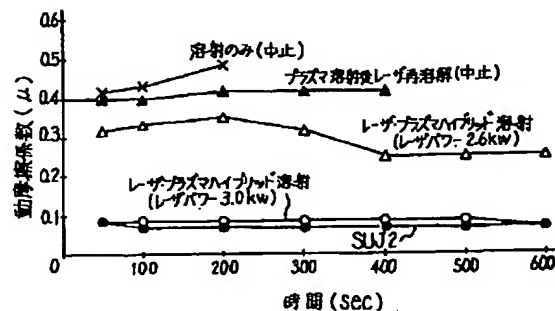
【図2】



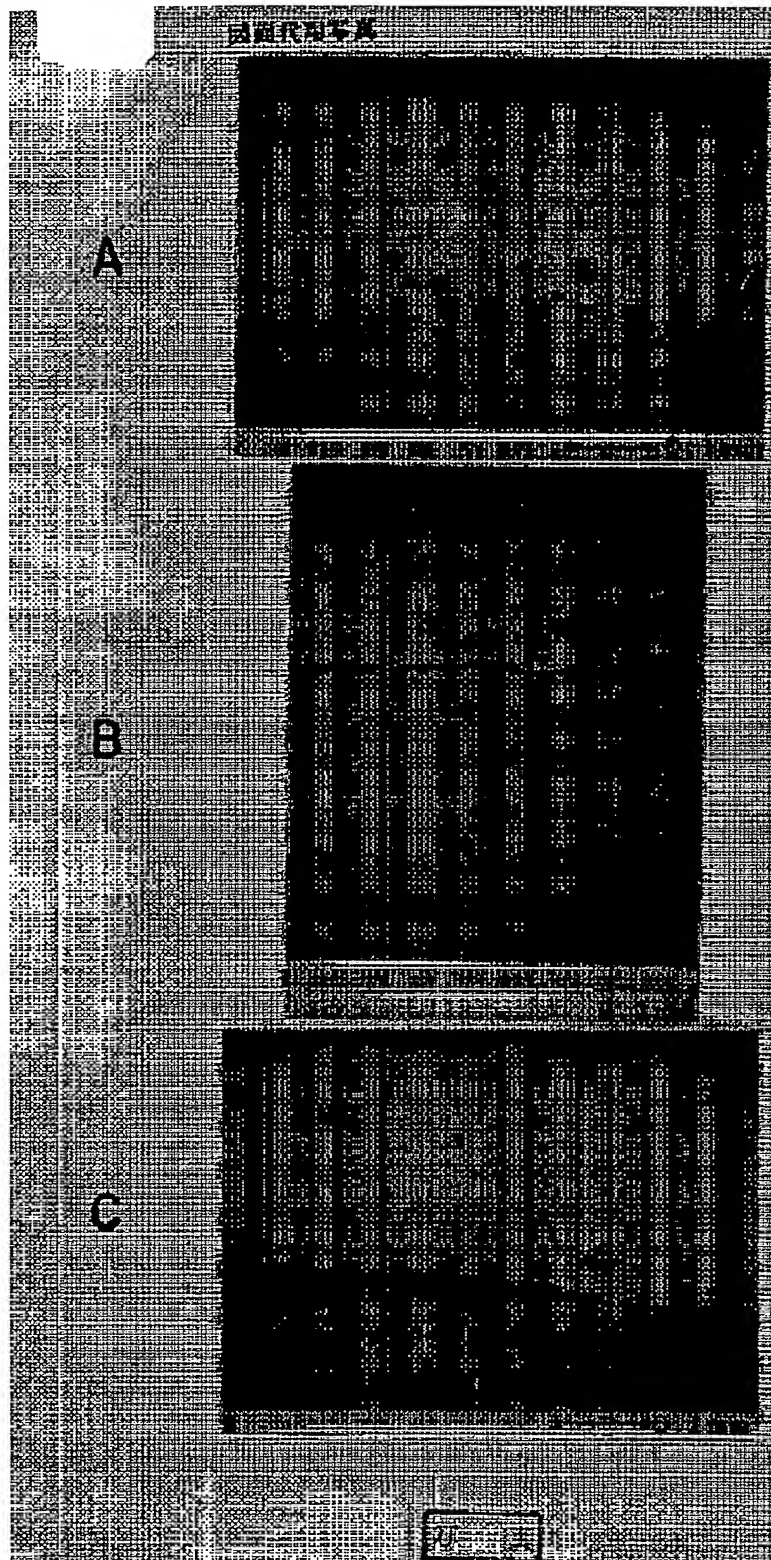
【図4】



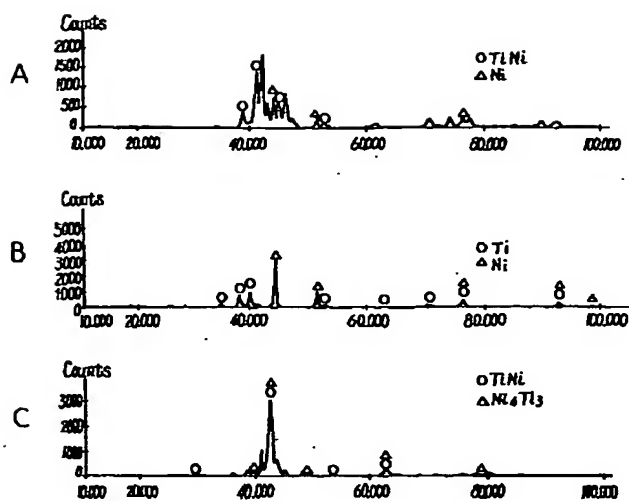
【図6】



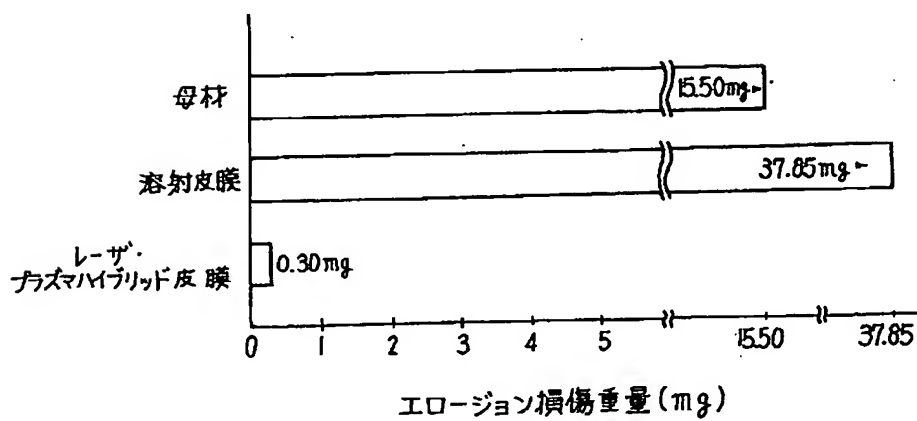
【図3】



【図5】

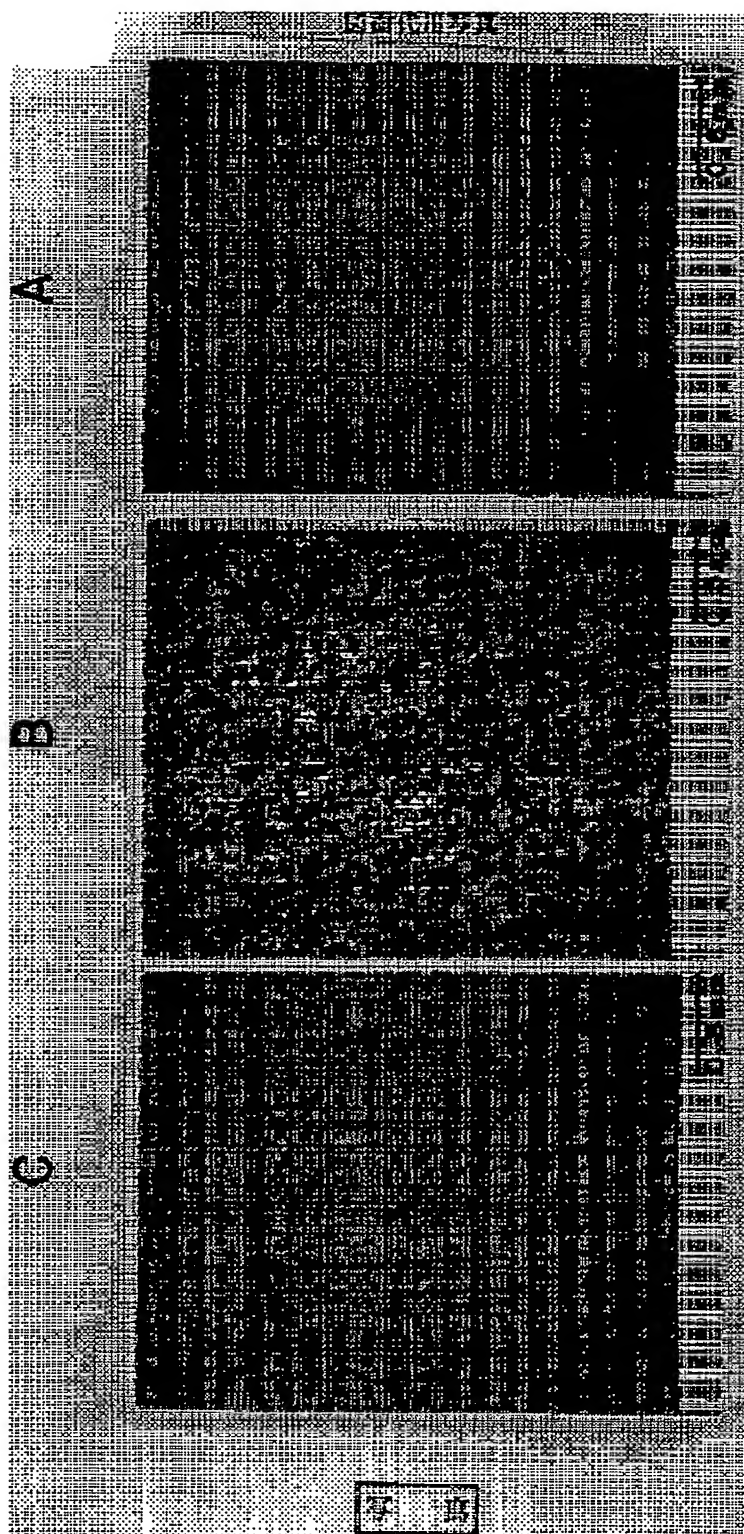


【図8】





【図7】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年11月11日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法で被膜作製を行う状態を例示的に示す斜視図である。

【図2】 Aは本発明のレーザ・プラズマハイブリッド溶射法、B及びCは比較例としての減圧プラズマ溶射法及び減圧プラズマ溶射後にレーザ照射して被膜を再溶解する方法を概念的に示す説明図である。

【図3】 本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜（同図A）及び比較例の被膜（同図B、C）の金属組織を示す図面代用顕微鏡写真である。

【図4】 本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜及び比較例の被膜の表面硬度の測定結果を示す

グラフである。

【図5】 本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜（同図A）、及び比較例の被膜（同図B、C）のX線回折結果を示すグラフである。

【図6】 本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜及び比較例の被膜の摺動摩擦係数の測定結果を示すグラフである。

【図7】 本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜（同図A）及び比較例の被膜（同図B、C）の金属組織を示す図面代用顕微鏡写真である。

【図8】 本発明の方法によって形成したニッケル／チタン被膜及び比較例の被膜のキャビテーション・エロージョン試験結果を示すグラフである。

【符号の説明】

1 被処理母材、

5 被膜、

5a 溶射部分、

## フロントページの続き

(71)出願人 593071605  
黒沢 一吉  
神奈川県平塚市大神2784 日本パーカライ  
ジング株式会社 総合技術研究所内

(71)出願人 593071616  
八城 勇一  
千葉県我孫子市我孫子1 日立精機株式会  
社内

(71)出願人 593071627  
橋本 孝信  
富山県富山市中田南2-26 株式会社不二  
越内

(71)出願人 593071638  
河村 和彦  
名古屋市緑区大高町字北関山20-1 中部  
電力株式会社 電気利用技術研究所内

(71)出願人 593071649  
犬塚 雅之  
神戸市中央区東川崎町3-1-1 川崎重  
工業株式会社内

(72)発明者 志 村 洋 文  
茨城県つくば市並木1-2 工業技術院機  
械技術研究所内

(72)発明者 梅 原 博 行  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質  
工学工業技術研究所内

(72)発明者 佐々木 信 也  
茨城県つくば市並木1-2 工業技術院機  
械技術研究所内

(72)発明者 黒 沢 一 吉  
神奈川県平塚市大神2784 日本パーカライ  
ジング株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 八 城 勇 一  
千葉県我孫子市我孫子1 日立精機株式会  
社内

(72)発明者 橋 本 孝 信  
富山県富山市中田南2-26 株式会社不二  
越内

(72)発明者 河 村 和 彦  
名古屋市緑区大高町字北関山20-1 中部  
電力株式会社電気利用技術研究所内

(72)発明者 犬 塚 雅 之  
神戸市中央区東川崎町3-1-1 川崎重  
工業株式会社内